

LA ELECTROQUIMICA, PRESENTE Y FUTURO (*)

Agustín Arévalo Medina

Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna

Para un universitario que ha dedicado su actividad investigadora durante más de cuarenta años a estudios electroquímicos, en esta ocasión tan significativa de actuar como académico, es lógico que someta a juicio crítico dicha temática en cuanto permite justificar la razón de tantos años de estudio y aún más, si aún posee interés como campo de nuevas investigaciones. Por ello, he tratado de hacer una síntesis apretada que a modo de panorámica, dé a conocer los aspectos más importantes que configuran actualmente esta rama de la *QUIMICA* origen, en su día, de la *QUIMICA FÍSICA* y que se incluyó, hasta los sesenta, en la titulación de estas cátedras.

Resumir, de entrada, que es la *ELECTROQUIMICA*, llevaría a un análisis crítico y conceptual de las definiciones que se han venido proponiendo, lo que no me parece sea aquí oportuno, por ello, me van a permitir la aparente trivialidad de afirmar que *Electroquímica es lo que han hecho y vienen haciendo los electroquímicos*. No es una definición, por supuesto, ya que implica lo definido, pero nos introduce en el dominio de su actividad con las garantías de máxima objetividad y les deja a Vds en libertad, al hilo de la Conferencia, de concretarla como mejor prefieran.

En definitiva, habré de referirme a lo que ha sido y es el quehacer de los *electroquímicos*.

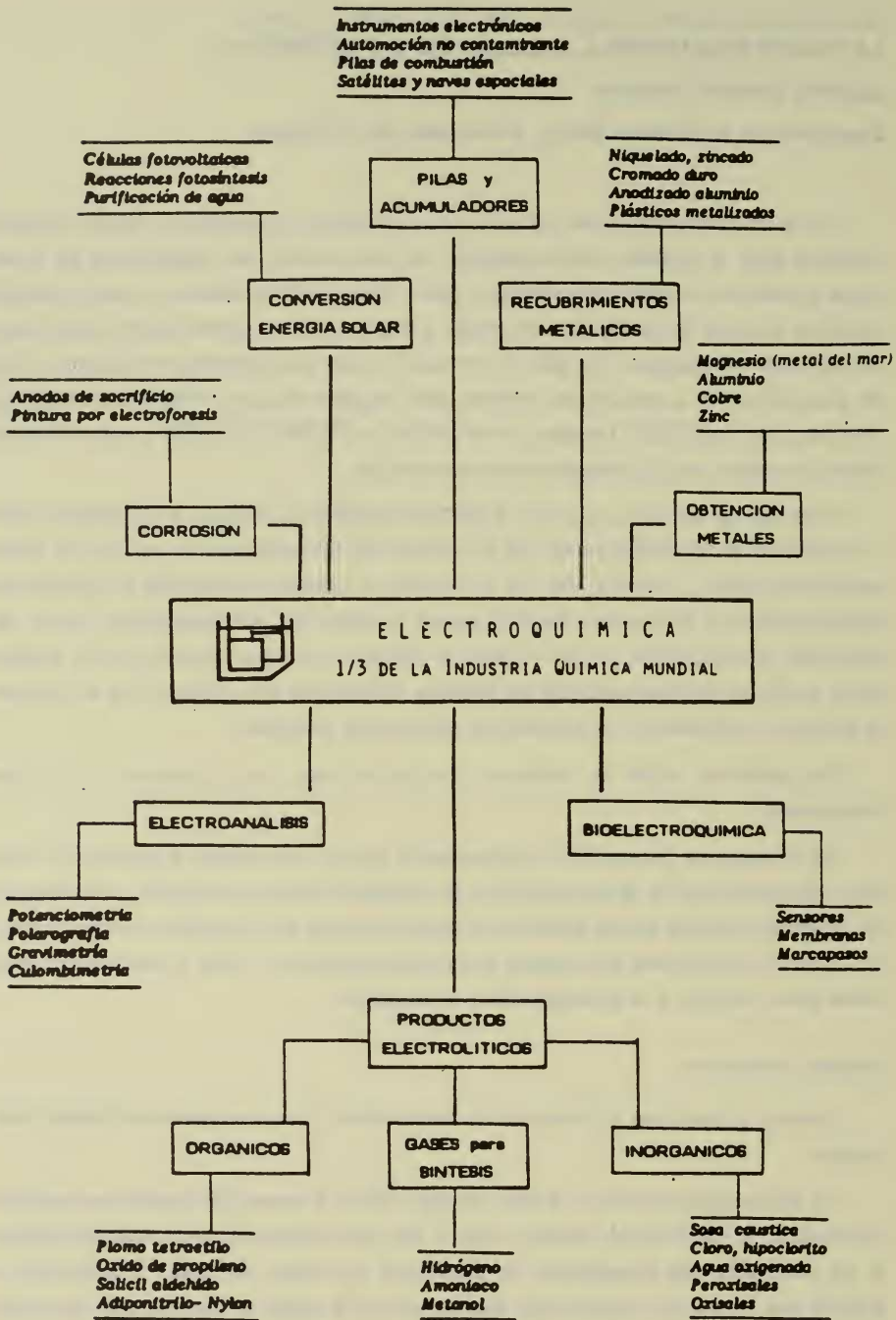
En el esquema general que acompañamos figuran, con títulos generales, las áreas más representativas de dicha actividad, de indudable impacto científico y tecnológico. Su interés es evidente ya que facilita una visión resumida de la variedad y transcendencia de la labor y problemas que ocupan a los electroquímicos. Todas y cada una de estas áreas están abiertas a la investigación y al desarrollo.

Repaso histórico

Veamos primero por su importancia fundamental, como ocurrieron los hechos principales.

La Electroquímica nace a finales del siglo XVIII a causa del interés que suscitó la producción de electricidad animal, como la del pez torpedo, la de la anguila eléctrica y, en particular, las experiencias de GALVANI con ancas de rana. No obstante es posible que su uso se remonte más allá de estos dos siglos de aceptar que ciertos hallazgos arqueológicos, con más de 2000 años de antigüedad, encontrados en el valle de Mesopotamia: una jarra de cerámica, una barra de hierro y una lámina de cobre arro-

(*) Texto de la conferencia pronunciada en la apertura de Curso de la Academia Canaria de Ciencias (16-1-1990)



llada en forma cilíndrica, fuesen, con el complemento de jugos ácidos, el dispositivo *misterioso*, que hizo posible en aquella época el recubrimiento de metales con oro o plata.

De hecho, el primer dispositivo que produjo electricidad consumiendo sustancias químicas fué la pila de VOLTA al iniciarse el siglo pasado . Con ella, meses después, NICHOLSON y CARLISLE descompusieron el agua en hidrógeno y oxígeno.

La primera mitad del siglo estuvo dominada por el trabajo de DAVY y FARADAY. Aunque hicieron muchos descubrimientos fundamentales su interés se orientó asimismo a aplicaciones prácticas. Así, DAVY consiguió mediante la electrolisis el descubrimiento de los metales alcalinos y aplicó sus conocimientos electroquímicos al sugerir a la *Armada Real* inglesa como evitar la corrosión de las partes metálicas de sus navíos. FARADAY demostró que todas las formas de la electricidad eran idénticas lo que le llevó a descubrir la relación cuantitativa entre la carga eléctrica que pasa a través de una cuba o célula electrolítica y la cantidad de sustancias químicas transformadas. Estableció la terminología electroquímica y explicó el fenómeno de la pasivación, tan importante en la protección de metales . Con estas pilas como fuente de corriente eléctrica, se realizaron experimentos famosos que condujeron a leyes físicas fundamentales (Ampere, Ohm, etc) y al descubrimiento por FARADAY en 1831 de las corrientes inducidas, la otra vía de que se dispone desde entonces para generar corriente eléctrica.

No mucho después, Sir George GROVE, en 1842, comprobó que la electrolisis de NICHOLSON Y CARLISLE podía invertirse, es decir , que el hidrógeno y el oxígeno pueden combinarse para formar agua, en una pila electroquímica con producción de electricidad. Fué el punto de partida de las pilas de *combustión*. En ellas un combustible , como el hidrógeno, puede ser *quemado* por vía electroquímica haciendolo reaccionar de modo continuo con oxígeno, superando así la capacidad *limitada* de las pilas del tipo de Volta. De hecho GROVE utilizó esta pila para iluminar, con lámparas incandescentes primitivas el Salón de Conferencias de la *Royal Institution* londinense.

No es pues sorprendente que mediado el siglo, el famoso físico ARAGO afirmara que la pila galvánica *es el dispositivo más extraordinario inventado por el hombre, incluido el telescopio y la máquina de vapor*.

La pila de Volta fué la precursora de las pilas o baterías primarias, como la inventada por LECLANCHE en 1867 cuyo fundamento químico -disolución de zinc en el ánodo y reducción de dióxido de manganeso en el cátodo- es el que aún persiste en las *pilas secas* actuales. Para superar el carácter irreversible de su funcionamiento, que las inutiliza al agotarse los componentes electroactivos , se buscó, como vía más económica el logro de las pilas recargables o baterías secundarias, lo que consiguió con éxito PLANTE también por los mismos años. Su *acumulador* de plomo-ácido se utiliza desde entonces por casi

la totalidad de vehículos a motor.

El uso de la electrolisis con sales fundidas iniciado por DAVY para la obtención de metales activos, culminó, ya avanzado el siglo , con la producción del aluminio basada en el descubrimiento independiente de HALL y HEROULT en 1886, de que la alumina puede ser electrolizada en un baño de criolita fundida.

La actividad desarrollada durante el siglo pasado pródiga en aspectos prácticos, estableció también claramente que lo esencial del proceso electroquímico radica en la unión del conductor metálico con otro no metálico, si bien la explicación de los fenómenos que allí ocurren progresó más lentamente.

La naturaleza de la conducción de la electricidad, considerada como la de un *fluido eléctrico* no quedó aclarada hasta muy avanzado el siglo. Las medidas de conductividad de HITTORF, KOHLRAUCH, etc. y su dependencia con la concentración y otras propiedades de las disoluciones conductoras, llevaron a Svante ARRHENIUS a enunciar en 1887 su teoría de la disociación electrolítica demostrando con ella la existencia de las especies que FARADAY denominara como *iones* (aquellos que avanza). Poco después J.J. THOMSON en 1897, descubrió el electrón como partícula elemental de masa muy pequeña pero importante por su carga eléctrica negativa.

Fué entonces posible confirmar que el hecho esencial del fenómeno electroquímico consiste simplemente en un cambio en el modo de conducción de la electricidad: El flujo de electrones en el metal es reemplazado bruscamente por flujos de otras partículas de masa muy superior por lo general cargadas eléctricamente, es decir por flujos de iones del conductor no metálico.

La diferencia más importante es que en la conducción por electrones no hay movimiento neto de masa mientras que en la conducción por iones hay desplazamientos de materia de un lugar a otro del sistema. Al cambiar el mecanismo de conducción la producción o consumo de electrones por los iones va acompañada inexorablemente por la oxidación o reducción de estos iones, es decir por cambios en su naturaleza química, fenómeno localizado físicamente en la zona de contacto de ambos conductores.

Terminando el siglo Walter NERNST demostró, haciendo uso de razonamientos termodinámicos, como podía calcularse la cantidad máxima de energía eléctrica asociada a las reacciones químicas que ocurren en las pilas, si bien la verificación práctica sólo es posible cuando el flujo de corriente es prácticamente nulo, esto es, cuando la reacción electroquímica transcurre con velocidad cero. La ecuación de NERNST expresa la dependencia de la f.e.m. de equilibrio de la pila con la concentración de los componentes de la reacción y puede suministrar una amplia fuente de datos e informaciones termodinámicas relativas al proceso químico que tiene lugar en la pila. Esta

vinculación entre la Electroquímica y la Termodinámica ha sido y es muy fructífera, bien entendido que dicho nexo esta basado en estados de equilibrio electroquímicos, es decir, sin paso de corriente o velocidad de reacción nula.

De hecho las reacciones electroquímicas, al igual que las reacciones químicas transcurren a velocidad finita, estando como éstas controladas por factores cinéticos además de las complicaciones especiales que aportan al proceso electroquímico, las variables eléctricas y la naturaleza heterogénea de la región de contacto anteriormente aludida.

Aunque los primeros experimentos con control del paso de corriente en sistemas electroquímicos se estudiaron en 1905 por TAFEL, el conocimiento de la cinética electródica no se ha desarrollado rápidamente. En primer lugar por la dificultad de realizar observaciones aceptables dada la naturaleza interfacial de las reacciones electródicas pues, como ya se ha indicado, el intercambio de electrones y la subsiguiente modificación de las especies químicas implicadas, se produce en una región espacial muy limitada. Aunque existían algunos estudios precursores, el realizado por GOUY ya en la primera década de nuestro siglo, mostró claramente la estructura de esta región cuyo espesor es del orden de sólo unos pocos diámetros moleculares. Esto determina que el entorno de la reacción electroquímica pueda alterarse notablemente si cambia total o parcialmente una capa monomolecular en la interfase, cambios que pueden ocurrir por la presencia imprevisible de mínimas cantidades de sustancias en el sistema en estudio. Por ello la obtención de resultados correctos está condicionada a un control muy riguroso de la pureza de los componentes del sistema.

La penetración de estas ideas así como el desarrollo de técnicas más depuradas se ha producido lentamente y hasta hace muy pocas décadas no se ha dispuesto de métodos generalizados satisfactorios. Problema que por otra parte ha ocurrido también en otro campo estrechamente relacionado como es el de la catálisis heterogénea y más reciente, con mayor grado de complejidad, con el de la electrocatálisis.

Las primeras aportaciones experimentales en las que se cuidan los factores que garantizan el estudio de reacciones electroquímicas, parten de la escuela soviética de FRUMKIN en los años treinta. Asimismo debe mencionarse, por su importancia, la contribución de HEYROVSKY en este campo al introducir el electrodo de gotas de mercurio. La gran ventaja del mercurio frente a otros metales es la de suministrar fácilmente una superficie limpia, renovable, y atómicamente lisa. No es sorprendente por esto, que la mayor parte de los progresos que se consiguieron en la comprensión de la cinética y mecanismos de las reacciones electródicas, surgieran a partir de experimentos realizados con este electrodo.

Quedó establecido claramente que las reacciones electródicas eran reacciones químicas heterogéneas y obedecen por tanto al mismo tipo de leyes cinéticas que rigen las

reacciones químicas, es decir, la velocidad es proporcional a un producto de concentraciones de las especies reaccionantes. Sin embargo hay una característica fundamental que confiere una versatilidad única a las reacciones electroquímicas: la constante de proporcionalidad o *constante de velocidad de reacción* puede modificarse cambiando el potencial del electrodo. En otros términos: se dispone de una variable eléctrica sencilla que permite controlar la velocidad de estas reacciones. Además, al ser exponencial la dependencia de la constante de velocidad con el potencial del electrodo, este control puede ejercerse dentro de un rango muy amplio: En un caso extremo es posible llegar a modificar la velocidad por este medio en un factor de 10^{10} .

Es evidente pues que el electroquímico dispone de unas posibilidades excepcionales para efectuar reacciones químicas, lo que explica el interés de la Electroquímica para obtener fácilmente productos químicos selectivos de gran contenido energético, sólo con el concurso de una instrumentación electrónica adecuada.

Sin embargo ha de tenerse en cuenta que hay un límite hasta el cual pueden ser aceleradas las reacciones electroquímicas. Esto es así por la localización interfacial del proceso electroquímico y la necesidad de que las especies electroactivas accedan a dicha región para que reaccionen. Por ello, si se acelera la reacción interfacial se alcanza siempre un valor a partir del cual el transporte de materia al electrodo -difusión, convección, etc- es quien determina y controla la velocidad de reacción. Este comportamiento con frecuencia *limitante* es, por otra parte, de gran interés práctico ya que la velocidad del proceso de transporte es proporcional a la concentración de las especies reactivas en la disolución. La aplicación de este principio dió origen al polarógrafo, introducido por HEYROVSKY en 1925, era el primer aparato o instrumento analítico automatizado. La ecuación de ILKOVIC que expresa la proporcionalidad de la *corriente límite* con la concentración y las características del electrodo de gotas, fué considerada por HEYROVSKY como una de las pocas leyes de la Electroquímica después de las de FARADAY.

Estos métodos electroanalíticos han ganado en precisión y sensibilidad hasta el punto de poder determinar concentraciones de partes por billón, siendo también aplicables a la identificación de especies electroactivas y a la forma en que están combinadas con otras sustancias químicas presentes.

Hasta aquí una visión histórica de las contribuciones que han dado origen a los conceptos y fundamentos de la Electroquímica como disciplina científica a lo largo de dos siglos ya cumplidos.

Veamos ahora en comentarios resumidos, las áreas de aplicación más significativas que han surgido a lo largo de estas etapas y estimulado nuevos desarrollos tecnológicos por cuanto pueden informar sobre el quehacer de los electroquímicos.

Recubrimientos y acabados superficiales

Es una actividad muy desarrollada en industrias de manufacturas metálicas, como la del automóvil. Aunque el objetivo principal es el decorativo y el de protección de metales frente a la corrosión, hay otros usos más específicos como el endurecimiento de partes superficiales de piezas sometidas a fuertes desgastes -caso del *cromado duro* de ejes y cigueñales-; plateado especular de superficies, a veces de plástico, de alta reflectividad; protección de componentes microelectrónicos y obtención electrolítica de pistas metálicas para circuitos en el rango de micrometros con una precisión inalcanzable por otros procedimientos.

El gran avance sobre el conocimiento fundamental de los procesos de depósito y de disolución de metales en las últimas décadas, ha dado una base científica a la formación y crecimiento de cristales metálicos, no siempre dependientes de su naturaleza, siendo ya posible obtener recubrimientos con morfología textura y propiedades físicas bien determinadas.

También recientemente, la Electroquímica ha dirigido su atención a disoluciones coloidales de polímeros orgánicos. El depósito electroforético de pinturas y revestimientos plásticos, de extraordinaria adherencia y cualidades técnicas, es otra línea abierta de gran importancia industrial.

Productos electrolíticos y obtención de metales

La electrolisis fue la primera aplicación de las pilas y su uso como método para obtener sustancias químicas, en especial elementos, ha dado lugar al desarrollo de la industria electroquímica, como complemento insustituible de la gran industria química. Estas sustancias se caracterizan por su elevada tendencia a reaccionar, son productos altamente oxidantes: cloro, hipoclorito, cloratos, percloratos, peróxido de hidrógeno, numerosas persales, dióxido de manganeso, trióxido de cromo, etc., o poderosos reductores: hidrógeno, metales alcalinos (sodio principalmente) y alcalinotérreos (caso del magnesio), aluminio, zinc, etc.

De estos procesos electroquímicos la producción de cloro y sosa junto con la de aluminio, excede tanto en volumen como en valor económico a la de los restantes en varios órdenes de magnitud. Limitamos por ello los comentarios sólo a estas industrias.

Estadísticas bastante recientes, cifran la producción mundial de cloro entre 28 y 30 MM de Tm. (junto con otras tantas de sosa) lo que equivale a un consumo anual de energía eléctrica de la industria cloro-álcali de 0.1 billón de kWh. Un ejemplo significativo del impacto de la investigación electroquímica sobre la tecnología se hace patente

en la introducción de recientes modificaciones del proceso con vistas a reducir consumos energéticos y la contaminación ambiental.

La electrolisis clásica del cloruro de sodio sobre cátodos de mercurio, da origen a amalgama de sodio y cloro, amalgama que se descompone con formación de hidróxido de sodio e hidrógeno. El empleo de toneladas de mercurio constituye un problema de contaminación importante que ha sido necesario superar. El desarrollo de membranas de intercambio iónico ha abierto una nueva era en esta electrolisis ya que sin pérdida de calidad del hidróxido de sodio pueden eliminarse las *cubas de mercurio*.

Con vistas al ahorro de energía se han introducido ánodos dimensionalmente estables (DSA) de titanio en sustitución de los de grafito los cuales al consumirse durante el proceso obligan a reajustes del espacio entre los electrodos. Los ánodos de titanio además de no cambiar de tamaño, si se revisten con algún catalizador (mezclas de óxidos de titanio y rutenio o una aleación de platino-iridio) permiten realizar la electrolisis a voltajes muy bajos y con densidades de corriente mucho más elevadas. La economía es tan importante que en los últimos años se han construido en todo el mundo muchas plantas industriales de cloro introduciendo este tipo de ánodos.

Otra modificación, aún en fase de planta piloto, implica la sustitución del cátodo con desprendimiento de hidrógeno por otro de membrana con consumo de aire, como se ve en la fig.1. La diferencia de potencial entre ambos permitirá un ahorro de energía del 30%.

Si bien la producción electrolítica de zinc y la de refino de cobre sobrepasan las 6 y 10 MM de Tm. anuales, respectivamente, la industria electrometalúrgica más importante es la del aluminio con una producción , sólo en EE.UU., superior a 18 MM de Tm.

Se ha dicho que el aluminio es una de las *maravillas de la naturaleza*. Aunque su afinidad por el oxígeno es muy elevada lo que le permite actuar como potente combustible, en soldaduras especiales que requieren altas temperaturas, en la propulsión de cohetes, etc., es también, como se sabe, un excelente material en la industria de la construcción por su gran estabilidad.

Dicha estabilidad se consigue en un proceso también electrolítico: el anodizado, el cual le confiere su aspecto lustroso y su gran resistencia a la corrosión.

Aún cuando es el elemento más abundante en la tierra después del oxígeno y del silicio, su tecnología se ve limitada por ahora a un solo mineral, la bauxita y pese a los 180 años transcurridos desde los experimentos de DAVY, aún está lejos de poderse considerar perfecta. La fig.2 muestra el consumo de energía en el proceso BAYER-HALL de obtención del aluminio, en función de su desarrollo desde principio de siglo.

La protección del aluminio desaparece cuando la película de óxido, formada tan

pronto entra en contacto con el aire, se elimina ya sea por la acción de álcalis o en disoluciones que contengan cloruros. En ambos casos el aluminio muestra su gran actividad electroquímica. Puede entonces ser utilizado como ánodo de sacrificio para proteger materiales metálicos de su corrosión en agua de mar, así como combustible sólido en baterías *recargables mecánicamente*. De hecho la batería aluminio-aire con electrolito salino, se considera como el generador de potencia eléctrica más idóneo, no contaminante, que jamás se había conseguido.

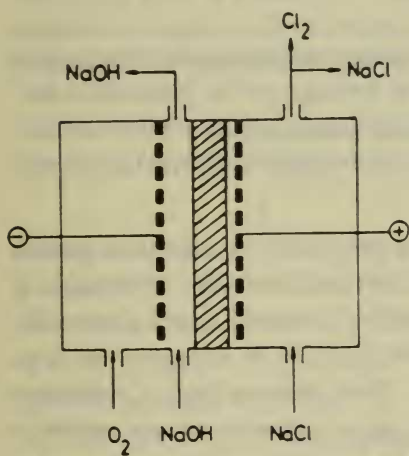


Fig. 1.- Célula con membrana permeable al aire para producción electrolítica de cloro y álcali

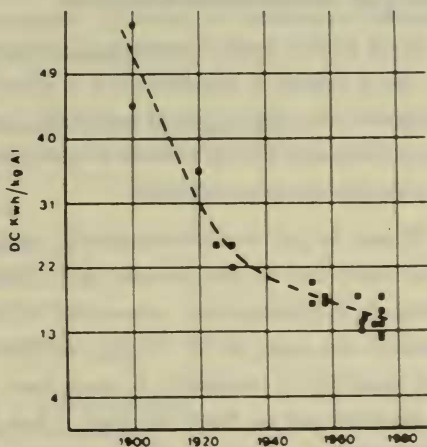


Fig. 2.- Consumo de energía en el proceso BAYER-HALL de producción de aluminio, en función de su desarrollo.

Pilas y acumuladores

El desarrollo de la ingeniería, la creciente automatización de los procesos técnicos y la penetración de servicios electrónicos en todas las esferas de la economía y de la vida social se vincula necesariamente a la electrificación. Por ello la demanda de potencia eléctrica autónoma incrementa a la vez que se amplía a nuevas áreas de aplicación y su rango se extiende desde las grandes instalaciones y centrales eléctricas que han de almacenar excedentes y disponer de reservas de emergencia del orden de los megawattios, hasta los consumos de microwattios de los estimuladores de corazón.

Los sistemas electroquímicos, pilas y acumuladores, dentro de su espectro de potencia, son por ahora las fuentes más importantes de energía eléctrica, tanto por razones técnicas como económicas. No obstante la cantidad de electricidad que pueden pro-

ducir las pilas primarias está limitada por su contenido en sustancias activas y la de los acumuladores por su capacidad máxima en régimen de descarga. Los generadores capaces de funcionar de modo continuo, como el de GROVE, operan con sustancias reductoras o *combustibles* (hidrógeno, carbón, hidrocarburos) y con el oxígeno del aire como oxidante, de ahí que se las denomine habitualmente como *pilas de combustión*. Su desarrollo ha permitido desplazar dichos combustibles tradicionales por sustancias más activas (hidracina, Zn, Al, etc.). Como la reposición del metal en las pilas metal-aire no se efectúa de modo continuo sino periódicamente, estas pilas se consideran como secundarias *recargables mecánicamente*.

En la Tabla I puede apreciarse el notable incremento experimentado entre los años 60 y 80 en cuanto a capacidad-Wh y potencia de descarga por los generadores electroquímicos de energía. Quizás sorprenda, comparativamente, que la potencia suministrada actualmente por las baterías de automóviles, sea del mismo orden que la producida por todas las centrales eléctricas.

El reto de las baterías secundarias consiste en reemplazar los vehículos a gasolina por los eléctricos. La optimización de la densidad de energía utilizable (kWh/kg) es el objetivo de la investigación y desarrollo en este campo. La batería clásica plomo-ácido suministra del orden de 20 Wh/kg, suficiente para unidades de transporte lentas en naves industriales, terminales de aeropuerto, etc. Sería necesario llegar a multiplicar esta densidad por un factor de cinco a diez para que su aplicación alcance también a los automóviles. Las pilas de combustión y las de metal-aire son las que poseen en principio mayores posibilidades de futuro.

Otro aspecto que interesa comentar surge al considerar los datos que muestra la Tabla II. En ella se relacionan las sustancias electroactivas de las pilas y acumuladores en orden decreciente de su abundancia o disponibilidad.

Casi todos los materiales de las pilas y acumuladores convencionales, como las de otros mejorados para fines especiales, pertenecen al tercer o cuarto Grupo. Las reservas naturales de muchos de estos materiales son, como se ve, limitadas y es de temer que pasados 30 o 40 años la demanda de alguna de dichas materias primas no pueda ser atendida. Baste decir, que la mitad de la producción mundial de plomo se destina a la fabricación de acumuladores plomo-ácido. Es urgente pues la investigación de nuevos sistemas con materiales activos más asequibles.

Fruto de este trabajo ha sido la introducción de nuevos tipos de acumuladores:

- En el Ni-Zn se ha reemplazado el óxido de plata por óxidos de níquel consiguiendo mayor economía y una densidad de energía superior en un cien por cien al del acumulador plomo-ácido.

- En el S-Na, con sustancias del primer Grupo, se substituyen los electrolitos acuosos habituales (ácidos, álcalis, etc.) por una variedad de alúmina fundida. El rendimiento es alto si bien ha de operarse a 350°C.

- El mayor éxito se ha conseguido con pilas primarias de litio, metal de gran densidad de energía, en conjunción con electrolitos en disolventes orgánicos o inorgánicos poco volátiles.

Finalmente, para destacar la importancia de este apartado, una cita: El Prof. BAGOTSKY, de la Academia de Ciencias de la URSS, invitaba en una ocasión a su auditorio a imaginar la situación que se produciría si dejasen de funcionar súbitamente todas las pilas y generadores electroquímicos de corriente.

Tabla I.- Dominios de aplicación de generadores electroquímicos

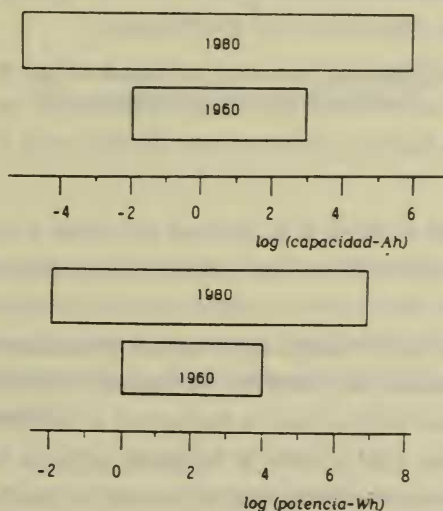


Tabla II.- Materiales activos para pilas primarias, acumuladores y pilas de "combustión" en orden decreciente de su disponibilidad

GRUPO	POLO POSITIVO	POLO NEGATIVO
I	O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , S, FeS, FeS_2	H_2 , NH_3 , Fe, Na
II	Br_2 , MnO_2 , CF_x	Al, Zn, alcoholes
III	$NiOOH$, PbO_2 , $CuCl$, I_2 , $CaCrO_4$	Mg, Li, Pb
IV	AgO , HgO	Cd

Conversión de la energía solar. Fotoquímica

De los muchos problemas que afronta la humanidad, la disponibilidad y distribución de la energía ha adquirido carácter prioritario.

El agotamiento de los combustibles fósiles fuerza ya al empleo de otras fuentes energéticas alternativas. Es de esperar que aún antes de que se agote el gas natural, el petróleo y el carbón dejarán de emplearse como combustibles a causa de su alto valor en la síntesis de productos químicos necesarios: plásticos, fibras, medicamentos, etc.

De qué fuentes de energía se dispondrá en el futuro?:

Las únicas conocidas con posibilidad de hacer una contribución significativa, son la fisión nuclear, la fusión o síntesis de núcleos y la energía solar en sus variadas formas.

La fisión nuclear también se apoya en recursos limitados y, lo que es peor, presenta riesgos significativos que impedirán su uso generalizado.

La fusión de núcleos ligeros no ha pasado todavía de la fase experimental y, aletargadas las esperanzas de la *fusión fría* por vía electroquímica, su utilización como fuente de energía limpia ha de implicar problemas muy difíciles tanto de materiales como de ingeniería.

La energía solar, sea a través de la biomasa, del viento u otros dispositivos para la producción de calor, electricidad o productos químicos, parece ser la mejor opción a plazo largo.

La generalización de una tecnología solar depende primariamente de la construcción de sistemas baratos, basados en materiales que puedan utilizarse cubriendo grandes áreas. Los sistemas más efectivos para la producción de electricidad o de productos químicos utilizables como combustibles (el hidrógeno p.ej.) a partir de la radiación solar, están basados en las *pilas fotoelectroquímicas* con materiales semiconductores.

Los fundamentos teóricos del uso de semiconductores como electrodos para estas pilas se han desarrollado en las dos últimas décadas y se han descrito ya muchos sistemas capaces de producir reacciones químicas de interés.

Las células fotoelectroquímicas pueden transformar la energía radiada por el Sol en energía química, generando productos de gran contenido energético, y en electricidad. Las reacciones químicas se producen en las interfases y la corriente es transportada como en la mayoría de las pilas electroquímicas. Concretamente, al irradiar con luz ultravioleta un cristal de TiO_2 tipo-n, inmerso en una disolución, se produce un desprendimiento de oxígeno por oxidación del agua.

La actividad en el diseño de estos sistemas es incesante tratando de conseguir nuevas

estructuras con materiales más económicos: partículas semiconductoras en suspensión revestidas parcialmente con Pt (Fig.3), sistemas químicos integrados, síntesis químicas con técnicas no familiares, uso de capas de polímeros, etc.

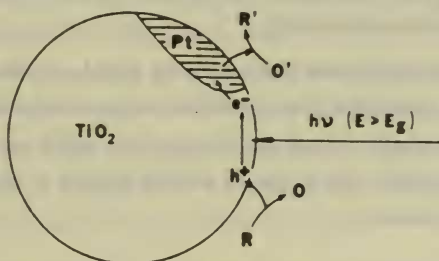


Fig. 3.- Esquema de una reacción fotocatalítica sobre una partícula semiconductora platinada.

He aquí un resumen de áreas de trabajo que justifica ampliamente estos esfuerzos:

a) Producción de combustible. El más simple de todos, el H_2 , por descomposición del agua, utilizable como gas natural o, en pilas de *combustión* para producir electricidad. Otros son el formaldehído y el metanol por reducción del CO_2 , ambos son combustibles líquidos de fácil transporte.

b) Cloro a partir del agua del mar. Constituye una alternativa a la industria electrolítica cloro-álcali con sus grandes células y elevado consumo de energía eléctrica. Cabe pensar pues en pequeñas unidades generadoras de cloro *in situ* para operaciones de blanqueo, desinfección, etc.

c) Fotofertilización a partir del nitrógeno. Aunque el rendimiento es por ahora bajo, se ha comprobado la reducción del nitrógeno a NH_3 por semiconductores, es una reacción de enorme importancia dado que la síntesis industrial del amoníaco se realiza con el concurso de altas temperaturas y presiones elevadas. Si se consiguiera un sistema semiconductor de bajo costo podría utilizarse directamente como fotofertilizante ($\text{N}_2\text{-NH}_3$) actuando como las bacterias fijadoras de nitrógeno.

d) Nuevas reacciones de fotosíntesis y fotocatalíticas. Se han conseguido productos químicos como el H_2O_2 y diversos compuestos orgánicos por lo que no está muy lejos el

logro de producir aminoácidos y proteínas con sistemas fotosintéticos artificiales.

Las células fotoelectroquímicas han abierto un área de investigación de extraordinario interés. Es necesario pues:

Estudiar nuevos materiales semiconductores (hasta ahora se han ensayado muy pocos: Si, GaAs, TiO_2 , CdS, etc.).

Fomentar los estudios teóricos, para predecir sus propiedades energéticas y superficiales y su estabilidad a la irradiación.

Descubrir nuevos catalizadores distintos a los metales nobles. Es posible puedan obtenerse catalizadores homogéneos en disolución o unidos superficialmente al semiconductor. Los compuestos *cluster* de metales de transición están ampliando el conocimiento sobre este tipo de catálisis por lo que es posible lleguen a actuar como mediadores en síntesis fotoelectroquímicas.

Electroquímica y medio ambiente

Uno de los temas más conflictivos que plantea a la humanidad la actual evolución industrial y técnica, es la alteración del medio ambiente y de las condiciones para el adecuado equilibrio ecológico de la vida.

El origen y naturaleza de la polución de la biosfera es muy variado: Las centrales térmicas lanzan cenizas y óxidos de azufre; el tráfico en las grandes urbes produce monóxido de carbono en cantidades alarmantes, óxidos de nitrógeno y residuos de combustión incompleta (entre ellos compuestos de plomo); las industrias con sus residuos y vertidos y la agricultura con el amplio espectro de pesticidas, fertilizantes, etc, contribuyen también, en gran escala, a la contaminación atmosférica así como de las aguas naturales.

Es un imperativo vital mantener el CONTROL de dicha polución y estudiar los medios para limitarla y llegar, en la medida que sea posible, a su ELIMINACION. La importancia del problema requiere el concurso activo de muchas ramas de la ciencia: Medicina, Biología, Física, Química y también de la Electroquímica.

En orden a su CONTROL, los métodos electroquímicos son especialmente adecuados para el análisis cualitativo y cuantitativo de la mayoría de los contaminantes, aún a concentraciones muy bajas. Prácticamente todos los métodos conocidos: polarografía, voltametría, potenciometría, etc., pueden aplicarse.

La polarografía de pulso diferencial y las voltametrías de redisolución anódica y de adsorción, pueden detectar a niveles de 10 a 100 ppb tanto iones metálicos pesados

y componentes inorgánicos como sustancias orgánicas con grupos electroactivos o de carácter tensoactivo (detergentes, drogas, etc.). De ambas técnicas se hace uso en analizadores continuos para determinar gases en el aire o en disolución (O_2 , SO_2 , SH_2 , CO , etc.) y como método de detección en cromatografía líquida.

La potenciometría, además de la medida de pHs y del análisis de gases (O_2 , NH_3 , óxidos, etc.), mediante *sensores* contruidos con electrodos de vidrio o con membranas semipermeables, ha encontrado con los electrodos selectivos la posibilidad de determinar numerosos iones (cationes y aniones), en el rango de 1 a 10^{-6} M. Son medidas rápidas, cómodas y automatizables. Otros sensores en desarrollo combinan la selectividad de membranas con semiconductores para analizar gases y vapores a temperaturas elevadas.

La miniaturización de los electrodos hace posible agrupar varios de ellos en una matriz común o *mosaico* consiguiendo un analizador múltiple cuyas señales pueden registrarse con independencia en una central de control.

Por análisis conductométrico puede realizarse el control de detergentes en aguas residuales, el de fertilizantes sintéticos en aguas de riego, la estimación de la calidad de aguas potables, etc., etc..

En relación con el control de sustancias tensoactivas, cuyas propiedades hidrófobas y acción liofilizante pueden afectar peligrosamente a organismos fluviales y marinos, ya que al disolverse en sus membranas las destruyen, creo interesante citar, como alusión histórica a la polarografía, que una de la aplicaciones del método, llevada a cabo por el profesor HEYROVSKY, fue la determinación de compuestos tensoactivos en el agua de abastecimiento de Praga.

Entre los contaminantes orgánicos destacan los de actividad cancerígena. Como dato informativo baste señalar que un 70% de ellos pueden determinarse en alimentos, bebidas, etc., con las técnicas electroquímicas citadas.

Los métodos electroquímicos vienen también aplicándose -y se aplicarán más en el futuro- a la ELIMINACION de contaminantes y a la recuperación de residuos. Me limito a un simple esquema de estas actividades:

a) Separación y recuperación por vía electrolítica, de metales en aguas de vertidos y líquidos residuales de industrias químicas. Contaminantes como Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, etc., de plantas metalúrgicas deben eliminarse necesariamente por su toxicidad.

b) Descomposición y eliminación por vía electroquímica de compuestos orgánicos indeseables: fenoles, cianuros, sulfuros, etc..

c) Tratamiento de aguas residuales de redes urbanas. La adición de electrolitos o simplemente de agua de mar permite, por electrolisis, la formación de cloro en el ánodo

y la precipitación en el cátodo de hidróxido de magnesio de gran poder floculante.

d) Eliminación de fosfatos en aguas de ríos y lagos y de productos coloidales y en suspensión en residuos de industrias de alimentación, celulósicas, petroquímicas, etc. La celulosa puede convertirse por electrolisis en CO_2 y éste en metanol o en formaldehído, material de partida este último para la producción de proteínas.

e) Separación de partículas coloidales e incluso de bacterias así como de diversos electrolitos en aguas contaminantes, por métodos electroforéticos y de electrodiálisis, respectivamente.

Es evidente pues, que los métodos electroquímicos contribuyen de modo eficaz en el control de la contaminación ambiental y en la eliminación de poluyentes que alteran el equilibrio natural. Por ello es imprescindible la Electroquímica al programar o desarrollar nuevos procesos tecnológicos si se ha de garantizar y mantener la calidad del entorno ecológico.

Electroquímica y Ciencias Biológicas

Al referirnos al origen de la Electroquímica se hizo alusión a los experimentos de GALVANI en 1771 sobre la electricidad animal confirmados 50 años después por DUBOIS RAYMOND, al medir pasos de corriente en músculos y nervios sometidos a excitación.

El término Bioelectroquímica ha sido introducido hace poco más de quince años. Como razones para su introducción está, en primer lugar, el avance acelerado de la Biología moderna, que ha superado ya a la Física en el liderato de las Ciencias experimentales y, en segundo, el hecho objetivo de que la mayoría de los procesos biológicos tienen como fundamento fenómenos electroquímicos.

Factor común en todos los procesos biológicos es la existencia de un estado de separación de cargas (electrones o iones) que se produce como consecuencia de una reacción redox o como resultado del transporte, activo o pasivo, a través de la membrana. Esto conduce a la aparición de un potencial de membrana y a la formación de gradientes de concentración de los distintos iones entre el interior de la célula y su entorno circundante.

Además, las reacciones biológicas, como las electroquímicas, son heterogéneas y superficiales, ya que ocurren en interfases enzima/ disolución, con la enzima unida a la membrana, por lo cual la metodología desarrollada con procesos redox en electrodos de mercurio, puede aplicarse en general para conseguir información sobre la termodinámica, cinética, y mecanismos de las reacciones biológicas con compuestos nitrogenados (purinas, porfirinas). Análogamente las medidas de capacidad de la doble capa informan

sobre propiedades de adsorción de moléculas biológicamente activas (proteínas, DNA, RNA).

He aquí algunas áreas de estudio que señalan las tendencias actuales en el desarrollo de la Bioelectroquímica:

a) Termodinámica y cinética de reacciones redox de compuestos biológicos electroactivos.

b) Propiedades electroquímicas de equilibrio y de transporte en membranas.

c) Bioenergética.

d) Fenómenos mecano-eléctricos.

e) Medios electroquímicamente activos (excitables).

La Bioelectroquímica se viene ocupando también de la acción de campos magnéticos extracelulares, así como del efecto de campos y corrientes eléctricas externas sobre diversos procesos fisiológicos entre los que se incluye la regeneración de tejidos.

Como campos más activos de la Bioelectroquímica analítica pueden citarse:

a) Ultramicroelectrodos implantables en tejidos neuronales y por vía intravascular o subcutánea, en orden al control automatizado, continuo, *in vivo*, de especies electroactivas (iones o metabolitos).

b) Desarrollo de electrodos selectivos y sensores con membranas conductoras de iones orgánicos y posibles alternativas a los electrodos de referencia externos.

c) Electrodos específicos con enzimas inmovilizadas y diseño de vasijas y electrodos optimizados para cada aplicación.

e) Desarrollo de una instrumentación que permita asociar la autocalibración y el control con el procesado e interpretación de la señal. Esta línea es de gran importancia con vistas a aplicaciones clínicas.

Dado que la Electroquímica es necesaria en Biología y Medicina, la aplicación eficaz de sus métodos y recursos exige que los electroquímicos adquieran una adecuada información sobre las necesidades y peculiaridades de estas Ciencias, única vía para formular y establecer modelos que se asemejen lo más posible a las unidades biológicas reales.

El camino no va a ser fácil. Es posible que los laboratorios especializados en Bioelectroquímica no pasen de una docena en todo el mundo. Tampoco las Universidades ofrecen Cursos que preparen y atraigan especialistas jóvenes a esta rama tan fascinante de la Ciencia.

Creo, por otra parte, que la contribución que haga la Electroquímica al progreso de la Biología y de la Medicina ha de tener como contrapartida una apertura de sus propios horizontes, lo que supone un magnífico estímulo para fomentar la colaboración.

Investigación fundamental

Después de estos comentarios monográficos sobre la amplia y variada temática que ocupa la actividad electroquímica no puede dejarse de considerar la aportación que a su avance y progreso realiza la investigación fundamental y cuales son sus líneas o tendencias de desarrollo en la actualidad.

Se ha aludido ya al esfuerzo que viene dedicándose a la síntesis de nuevos semiconductores que en pequeñas partículas permitan fotoreacciones en estado coloidal, pero estos intentos están guiados por el estudio teórico de los estados electrónicos de tales partículas (el llamado *quantum size effect*). Otras investigaciones en este campo se centran tanto en los llamados semiconductores degenerados, es decir, con propiedades cuasimetálicas, de extraordinario interés en cuestiones relacionadas con la electrocatálisis, como en los semiconductores orgánicos o sea polímeros conductores electrónicos, de extraordinarias posibilidades en el futuro.

En otro campo tan importante como el de la corrosión metálica es de destacar el esfuerzo para obtener nuevas ideas sobre las causas de la pasividad y sobre la ruptura de enlaces en sólidos. Los modelos que permiten describir estos procesos se han elaborado, sobre bases atómicas y moleculares, con métodos que sólo aportan informaciones indirectas. Hasta hace poco los electroquímicos dirigían su mirada con envidia, hacia las amplias posibilidades de los métodos espectroscópicos utilizados en la investigación de procesos en fase gaseosa. Sin embargo lo que parecía un sueño irrealizable, el estudio *in situ* del proceso en la interfase electrodo-disolución, por vías espectroscópicas empieza a realizarse. Aunque, como se discutió en el reciente Instituto de Estudios Avanzados (ASI) organizado por la NATO en el Puerto de la Cruz, no es posible alcanzar la exactitud de los estudios en fase gaseosa, en casos favorables ya es posible comprobar determinadas propiedades electrónicas o estados de enlace, así como visualizar moléculas sencillas y modificaciones químicas en la superficie de los electrodos.

Otros dos métodos de reciente aplicación son la microbalanza de cristal de cuarzo piezoeléctrico y la microscopía de efecto tunel.

Con la primera pueden seguirse *in situ*, con gran precisión, cambios mínimos de masa en películas metálicas depositadas sobre las caras del cristal, al actuar como electrodos, a partir de la variación de la frecuencia de oscilación del cuarzo.

Con la segunda es posible obtener imágenes topográficas de la superficie metálica a un nivel de resolución de nanómetros, las cuales completan *ex situ* el estudio controlado de electrodeósitos o electrooxidaciones, y permiten controlar modificaciones con fines específicos: facetados de planos, rugosidad, etc.

Permitanme complete estas perspectivas de futuro refiriendome a dos líneas teóricas esenciales y de plena actualidad:

La interpretación teórica de la transferencia de carga en los electrodos se ha desarrollado hasta en los menores detalles mediante modelos muy elaborados, en especial en el caso de transferencias electrónicas. Pero siguen existiendo discrepancias entre los parámetros que suministran dichas teorías y los datos accesibles por vía experimental. Es de esperar no obstante que a medida que se disponga de técnicas de medida más sutiles estas discrepancias se hagan cada vez menores. Siguen siendo también insuficientes nuestros conocimientos sobre reacciones de transferencia iónica en límites de fases, en las cuales el proceso determinante puede ser la pérdida de las capas de solvatación. En este campo será necesaria la colaboración estrecha entre teóricos y experimentadores y el uso, sobre todo, de experimentos en disolventes no acuosos.

Otro reto es la interpretación teórica de la doble capa, ese espacio *alucinante* en donde tiene lugar el tránsito de carga. Es asombroso hasta que extremo ha podido evolucionar el modelo sencillo de HELMHOLTZ en serie con una capa difusa, pero en los últimos tiempos se ha podido demostrar que debe considerarse la densidad electrónica en el metal como factor influyente. La comprensión de la doble capa requiere todavía una mejor descripción estadística del electrolito y la consideración de la naturaleza discreta de la carga en los iones. Como apoyo experimental serán necesarias medidas muy cuidadosas sobre superficies de monocristales bien definidas. Esto es válido también para las interfases semiconductores/electrolitos, en las que no es fácil disponer de datos sobre el papel que ejercen los estados superficiales y los defectos estructurales en la superficie.

Consideraciones finales

Desearía como dije al comienzo que esta conferencia haya contribuido a darles a conocer el amplio campo de la actividad electroquímica y de sus numerosas posibilidades. Es interesante destacar a través de lo expuesto el carácter interdisciplinar de la Electroquímica moderna. Este carácter interdisciplinar si bien constituye un estímulo para el investigador puede ocasionar que algunos estudiantes se atemoricen a la hora de enfrentarse con tal cúmulo de conocimientos. Por ello es de gran importancia fomentar y conseguir una exposición competente de la Electroquímica, dentro de la enseñanza de

la Química Física y, en general, de las asignaturas de Química.

Me preocupa además, desde este punto de vista académico, que en los proyectos que vienen discutiéndose sobre el futuro curriculum de la Licenciatura de Química no se haga mención explícita de la Electroquímica, lo que puede llevar a la conclusión de ser una materia de menor importancia, juicio totalmente desacertado que confío se reconsiderará, máxime si se tiene en cuenta la existencia de grupos y equipos de investigación electroquímica en casi todas nuestras Universidades y otros muchos Centros, con un empuje y categoría admirables.

Confío también que a nivel de política científica no se regateen medios y estímulos para su desarrollo. Con los métodos clásicos no se puede sobrevivir en la competencia internacional, la Electroquímica ha dejado de ser desde hace tiempo una ciencia que se puede practicar con voltímetros y amperímetros baratos, por el contrario exige una gran complicación instrumental si es que se quiere estar al tanto de los avances de las nuevas técnicas y conocimientos, disponer de ellas es la vía para abrir posibilidades de investigación.

Como punto final, vuelvo a la consideración que ha motivado esta conferencia: ¿se justifica por mi parte esta larga y exclusiva dedicación a investigaciones electroquímicas?. Creo que ha sido un gran desafío y a la vez una fuente de satisfacción trabajar en estos problemas ciertamente sugestivos, en cuanto al balance ¡ya es otra cosa!, en todo caso siempre queda la esperanza y consuelo del CID: *si no vencí reyes moros engendré quien los venciera*. Quede constancia aquí de mi reconocimiento a todos los miembros del Departamento de Química Física y a cuantos han pasado por él.